

(11)Publication number : 07-300770
(43)Date of publication of application : 14.11.1995

07-300770

(43) Date of publication of application : 14.11.1995

(51)Int.Cl.

D06M 14/14
D06M 15/15

(21)Application number : 06-091576

(71)Applicant : KOMATSU SEIREN KK

(22)Date of filing : 28.04.1994

(72)Inventor : MURAKAMI SHUICHI
HARA MASARU
KAWASAKI HISANO

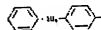
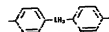
(54) MODIFIED POLYESTER FIBER MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain a modified polyester fiber material excellent in durable antimicrobial or/and moisture absorption and desorption, water absorption, etc., by carrying out the graft copolymerization of the surfaces of polyester fibers with collagen or/and an antimicrobial agent.

with collagen or/and an antimicrobial agent.

CONSTITUTION: The method for readily producing a modified polyester fiber material is obtained by applying a treating liquid prepared by adding a compound having radical-polymerizable double bond, e.g. a monomer, expressed by formula I [R is a directly bound formula II to IV or $CnH2n$ (n is 1-6); Z is H or CH3; (a) and (b) are $(A)(b)=0-30$; (x) and (y) are each 0 or a positive integer so as to provide $[(x)+(y)]=0-30$; $(A)(b)+(x)+(y) \geq 10$], containing a polyoxyalkylene group having ≥ 1000 molecular weight or further a monomer containing OH, COOH, NH₂, sulfo group, phosphate group, etc., and a monomer, etc., containing aziridine group to an aqueous solution of attherocollagen as a collagen or/and an antimicrobial agent to the surface of polyester fibers, heat-treating the resultant fibers and carrying out the graft copolymerization. The resultant modified polyester material has antimicrobial, antistatic and stain-proofing properties rich in durability.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3387618

[Date of registration]

10.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-300770

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl.⁶D 0 6 M 14/14
15/15

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 14/ 14

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-91576

(22) 出願日 平成6年(1994)4月28日

(71) 出願人 000184687

小松精緯株式会社

石川県能美郡根上町浜町ヌ167番地

(72) 発明者 村上 修一

石川県能美郡根上町浜町ヌ167番地 小松
精緯株式会社内

(72) 発明者 原 大

石川県能美郡根上町浜町ヌ167番地 小松
精緯株式会社内

(72) 発明者 川崎 寿乃

石川県能美郡根上町浜町ヌ167番地 小松
精緯株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 改質ポリエステル繊維材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐久性のある抗菌性または／および吸放湿性、吸水性、制電性および防汚性を有するポリエステル繊維材料およびこれを工業的に容易かつ安価に製造する方法を提供する。

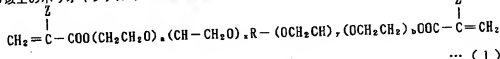
【構成】 ポリエステル繊維の表面にコラーゲンまたは／および抗菌剤がグラフト重合により結合されていることを特徴とする改質ポリエステル繊維材料。コラーゲンまたは／および抗菌剤に分子量が1000以上のポリオキシアルキレン基を含み、ラジカル重合可能な二重結合を2個以上含む単量体を添加することにより得られた処理液を、ポリエステル繊維材料に付与した後、重合せしめることにより得られる。

【特許請求の範囲】

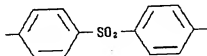
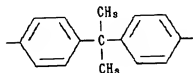
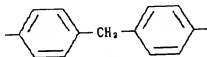
【請求項1】 ポリエステル繊維の表面にコラーゲンまたは／および抗菌剤がグラフト重合により結合されていることを特徴とする改質ポリエステル繊維材料。

【請求項2】 抗菌剤がラジカル重合可能な二重結合を有する化合物である。請求項1記載の繊維材料。

【請求項3】 コラーゲンまたは／および抗菌剤に分子量が1000以上のポリオキシアルキレン基を含み、ラ



〔上式中、Rは直接結合された〕



または $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ (ここで n は1~6の整数を表す) を表し、ZはHまたは $-\text{CH}_3$ を表し、aおよびbは $a+b$ が0~50となるような正の整数を表し、xおよびyは $x+y$ が0~30となるような0または正の整数を表す。
但し、 $a+b+x+y$ は10以上であるものとする。〕

② 水酸基、カルボキシル基、アミノ基スルホン酸基またはリン酸基を含む単量体、および

③ アジリジン基を1個含む単量体もしくはアジリジン基を2個以上含む多官能化合物を添加することにより得られた処理液を、ポリエステル繊維材料に付与した後、重合せしめることを特徴とする改質ポリエステル繊維材料の製造方法。

【請求項5】 抗菌剤がラジカル重合可能な二重結合を有する化合物である。請求項3または4記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、抗菌性または／および保水性を有し、かつ、吸水性、静電性および防汚性を有する改質ポリエステル繊維材料に関する。

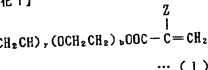
【0002】

ジカル重合可能な二重結合を2個以上含む単量体を添加することにより得られた処理液を、ポリエステル繊維材料に付与した後、重合せしめることを特徴とする改質ポリエステル繊維材料の製造方法。

【請求項4】 コラーゲンまたは／および抗菌剤に下記成分①~③：

① 下記一般式(1)で示される2官能性単量体、

【化1】



【従来の技術】 我々の周囲には、種々の細菌やカビが存在している。高温多湿な環境下ではそれらの繁殖が特に活発になり、水虫に侵されたり、腐敗や発酵の現象を起こしたり、不快な臭気を発生したりする。汗くさい臭いが生ずるのも、細菌の作用による。汗そのものには臭気はないのに、皮膚表面の汗や下着、靴下などに吸収された汗に細菌類が繁殖して、臭いの原因となる。

【0003】 微生物による弊害は悪臭だけではなく、人体および衣類に対して、脱色、変色、伝染性疾患、皮膚病、水虫等の悪影響を与える。これらの微生物による弊害を防ぐために、繊維材料の抗菌加工が種々検討されている。例えば、各種の合成もしくは半合成繊維系では紡糸の段階で抗菌剤を練り込みにより付与する方法、また天然繊維に対しては特開昭57-51874に記載の如き方法、さらにアクリロニトリル系繊維では銅キレート

を形成する方法が知られており、ある程度満足できるものが提供されている。

【0004】しかし、ポリエステル繊維では、反応基を持たないため、前記の方法を用いることができず、キチン系物質を樹脂中に分散状態で含有させる方法（特開平 3-76871）が知られている。しかし、特開平 3-76871の方法では、キチン系物質が樹脂中に分散しているだけであるので、得られる製品は、洗濯により、キチン系物質が溶出したり、キチン系物質を含む樹脂自体が繊維上から脱落してしまい、耐久性に劣るものとなっていた。

【0005】また、特公昭 61-22070 および特公昭 62-60509 には、反応基を付与したポリエステル繊維と抗菌剤を化学結合させ、これにより抗菌剤を付与することが提案されている。しかし、この方法は、耐久性のある製品を与えることができるけれども、2 段処理方法であるため、加工工程が長くなって煩雑であり、また加工コストも上昇するという問題を有し、また得られる製品の耐久性も工業洗濯に対して十分とはいえない。

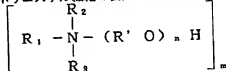
【0006】さらに、従来、ポリエステル繊維に対する改質加工として、吸水性、制電性および防汚性を付与する方法が知られている。これらの加工は、天然繊維に比べて短所とされているポリエステル繊維の性質を改良するためのものである。しかし、かかる加工によっても、天然繊維が有する如き、多湿状態では湿気を吸い、乾燥状態では湿気を放出するという吸放湿性を有するポリエステル繊維を得ることはできなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、上記の如き従来技術の問題点を解決し、耐久性のある抗菌性または／および吸放湿性、吸水性、制電性および防汚性を有するポリエステル繊維材料、並びにそのようなポリエステル繊維材料を工業的に容易かつ安価に製造する方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、ポリエステル繊維の表面にコラーゲンま



【0013】グアナイド系薬剤の具体例としては、下記式（7）の化合物を挙げることができる。

たは／および抗菌剤がグラフト重合により結合されていることを特徴とする改質ポリエステル繊維材料を提供する。本発明は、また、コラーゲンまたは／および抗菌剤に分子量が 1000 以上のポリオキシアルキレン基を含み、ラジカル重合可能な二重結合を 2 個以上含む単量体を添加することにより得られた処理液を、ポリエステル繊維材料に付与した後、重合せしめることを特徴とする改質ポリエステル繊維材料の製造方法を提供する。

【0009】本発明に用いられるポリエステル繊維材料は、ばら毛、トウ、糸等や織物、編物、不織布等のいかなる形態にあってもよい。また、織物や編物等の繊維組織もしくは編組織についても、平織、綾織、朱子織、縦編み、横編み等のいかなるものであってもよい。また、その糸使いについても、無撚糸、強撚糸、構造加工糸等のいかなるものであってもよく、また、他の天然繊維、化学繊維との混織、混紡および交織であってもよい。

【0010】コラーゲンとしては、微粉化されたトロボコラーゲンやその分散溶液、あるいはアテロコラーゲンの水溶液またはコロイド溶液を用いることができ、得られる保湿性の耐久性の観点からはアテロコラーゲンの水溶液が好ましく用いられる。コラーゲンは、動物の皮膚、骨、腱、歯、血管、腸、目の組織に存在し、体系系の保護や各組織の形態保持の役割を演じているたんぱく質であり、コラーゲン分子（トロボコラーゲン）は 3 本のポリペプチド鎖からなり、螺旋構造を取っている。このトロボコラーゲン分子の末端部に存在するテロペプチドを酵素などにより除去すると、たんぱく質変性剤水溶液や酸性水溶液などに溶解するようになる。テロペプチドを除去したコラーゲンは、アテロコラーゲンと呼ばれ、長さ 2800 Å、分子量 30 万程度のものである。

【0011】また、抗菌剤としては、第四級アンモニウム塩型界面活性剤、グアナイド系薬剤、動物系高分子化合物等を挙げることができる。第四級アンモニウム塩型界面活性剤の具体例としては、下記式（6）の化合物を挙げることができる。

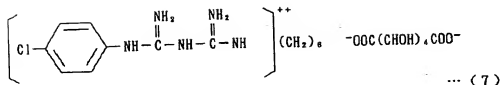
【0012】

【化 2】

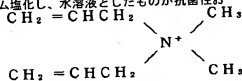


【0014】

【化 3】



【0015】動物系高分子化合物としては、キトサンを挙げることができる。キトサンは、かに、えびなどの甲殻類やいか、おきあみなどの軟体動物類の骨格や殻などに存在する天然高分子であるキチンを脱アセチル化したものである。また、キトサンの形態は、微粉末、分散液および水溶液のいずれの状態であってもよいが、特に第四級アンモニウム塩化し、水溶液としたものが抗菌性お



【0018】次に、上記の繊維材料を製造するための、本発明の方法について詳細に説明する。上記のコラーゲンまたは／および抗菌剤に分子量が1000以上のポリオキシアルキレン基を含み、ラジカル重合可能な二重結合を2個以上含む単量体の水溶液を調製する。

【0019】分子量が1000以上のポリオキシアルキ

およびその耐久性の観点より好ましく用いられる。

【0016】さらに、上記各種抗菌剤のうちのラジカル重合可能な二重結合を有する抗菌剤を用いれば、さらに耐久性が向上する。そのような抗菌剤の具体例として、下記式(8)の化合物を挙げることができる。

【0017】

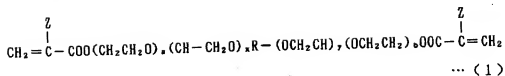
【化4】



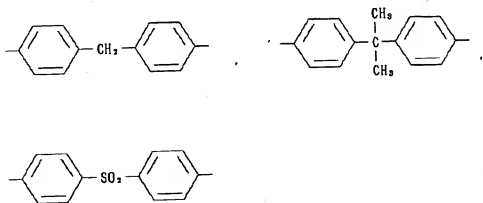
レン基を含み、ラジカル重合可能な二重結合を2個以上有する単量体としては、例えば、下記一般式(1)の化合物①を挙げることができる。

【0020】

【化5】



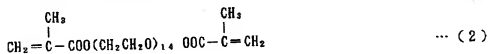
(上式中、Rは直接結合された



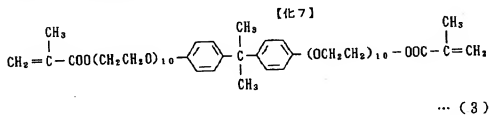
または $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ (ここで n は1~6の整数を表す)を表し、ZはHまたは $-\text{CH}_3$ を表し、 a および b は $a+b$ が0~50となるような正の整数を表し、 x および y は $x+y$ が0~30となるような0または正の整数を表す。
(但し、 $a+b+x+y$ は10以上であるものとする。)

【0021】また、その具体例として、下記式(2)、
(3)、(4)および(5)の化合物を挙げることで

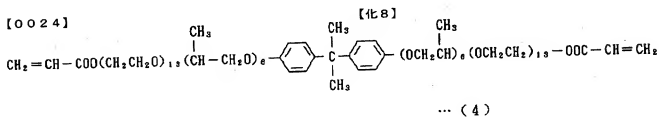
【0022】
【化6】



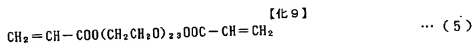
【0023】



【0024】

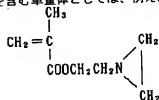


【0025】

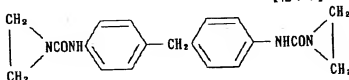


【0026】さらに、反応をスムーズに行わせ、もしくはより強固に結合させるため、前記水溶液中には、ラジカル重合触媒や、②水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基またはリン酸基を含む単量体および③アジリジン基を1個含む単量体もしくはアジリジン基を2個以上含む多官能化合物を添加してもよい。成分①、②、③および抗菌剤+コラーゲンの混合比率は、重量で、1:0.1~1:0.01~1:0.01~1の範囲であるのがよく、水溶液中の成分①の量はパディング法では1~20重量%、浸漬法では繊維重量に対して1~20重量%の量であるのがよい。

【0027】ラジカル重合触媒としては過酸化物やアゾ化合物を用いることができる。水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を含む単量体としては、例えば、アクリ



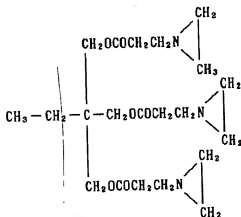
【0030】



【化11】

... (10)

【0031】



【化12】

... (11)

【0032】さらに、上記単量体混合物が水に易溶性でない場合には、界面活性剤や有機溶剤を添加してもよい。次に、上記水溶液をパディング法等により繊維材料に付与する。水溶液を繊維材料に付与した後、乾燥処理、蒸熱処理や、紫外線、マイクロ波もしくは電子線照射によりグラフト重合を行わせる。また、単量体の使用効率はいくらか低下するが吸尽法によってグラフト重合させることも可能である。

【0033】重合反応が完了した後、水洗、湯洗等を行って未反応物質を除去し、乾燥し、必要に応じ、規格合

ル酸およびメタクリル酸を挙げることができる。また、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を含む単量体の代りに、スルホン酸基またはリン酸基を有する単量体を使用することも可能である。しかし、この場合、カチオン性である抗菌剤と結合し、水溶液中でゲムアップする可能性があるため、注意を要する。ただし、コラーゲンを併用する場合は、コラーゲンがゲムアップを抑制する作用を有するから、使用は十分可能である。

【0028】アジリジン基を1個含む単量体もしくはアジリジン基を2個以上含む多官能化合物としては、例えば、下記式(9)、(10)および(11)の化合物を挙げることができる。

【0029】

【化10】

... (9)

わせおよびしわ取りのための仕上げセットを行う。

【0034】

【発明の効果】本発明の改質ポリエステル繊維材料は、抗菌剤または／およびコラーゲンとグラフト重合していることにより耐久性のある抗菌性能または／および吸放湿性を有する。よって、下着、ブラウス等に使用した場合、抗菌性能により、微生物による悪臭、衣類に対して、布帛の脆化、変色、伝染性疾患、皮膚病、水虫等の悪影響を与えることはない。

【0035】また、コラーゲンの吸放湿性により、ムレ

感などの不快感をなくし、さらに制電性、吸水性および防汚性を有する快適素材を提供できる。さらに、より強固に結合しているため、耐久性が向上し、工業洗濯後においても抗菌性能が低下しない繊維材料を提供できるようになった。よって、最近問題となっているMRSA(耐メチチリン黄色ブドウ球菌)による院内感染予防のための各種衣服、シーツ、カーテン等にも使用できる。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。なお、実施例中の各性能評価は下記の方法により行った。

(1) 抗菌性

菌数測定法(繊維製品衛生加工協議会)

【0037】(2) 吸放湿性

次により計算

a = 110℃の乾燥機の中で1時間乾燥した後の重量
b = 20℃、湿度65%RHの状態の部屋に30分放置した後の重量
c = 35℃、湿度95%RHの状態の部屋に30分放置した後の重量
A = (b - a) / a
B = (c - a) / a

式(2)の化合物

メタクリル酸

式(9)の化合物

アテロコラーゲン水溶液(濃度 10%)

キトサン水溶液

(濃度 10%、第四級アンモニウム塩)

過硫酸アンモニウム

【0041】比較例1

ポリエステル100%デシン(75d-72f)に下記水溶液を含浸させ、マングルで含浸率65%に絞った

エラストロンW-11

(水溶性ポリウレタン樹脂、第一工業製)

エラストロンcat 64

(触媒、第一工業製)

キトサン水溶液

(濃度 10%、第四級アンモニウム塩)

重曹

【0042】実施例2

ポリエステル100%ツイル(構造加工糸、75d-36f)に下記水溶液を含浸させ、マングルで含浸率70%に絞った後、マイクロ波処理装置を用い、出力4kWで

式(3)の化合物

メタクリル酸

式(10)の化合物

アテロコラーゲン水溶液(濃度 10%)

式(6)の化合物

V-50(和光純薬工業製、アゾ系触媒)

【0044】比較例2

【0038】(3) 制電性

JIS L-1094 B法

(4) 吸水性

滴下法 JIS L-1096 A法

(5) 防汚性

ダイヤベースト法(日本化学繊維協会規格JCFAT M-104)

【0039】(6) 洗濯方法

JIS L-0217 103法

(7) 工業洗濯方法

洗剤としてザブ(花王製)5g/l、メタケイ酸ソーダ5g/l、過炭酸ソーダ2g/lを用い、60℃で40分間洗濯を行い、次に冷水ですすぎを15分間行い、次に乾燥をタンブラータイプの乾燥機で80℃で行い、洗濯回数1回とした。

【0040】実施例1

ポリエステル100%デシン(75d-72f)に下記水溶液を含浸させ、マングルで含浸率65%に絞った後、水蒸気熱処理を110℃で10分間行い、湯洗い、乾燥および仕上げセットを行った。得られた布帛の性能を表1に記す。

4. 0重量%

0. 5重量%

0. 5重量%

0. 0重量%

3. 0重量%

0. 5重量%

後、乾熱処理を150℃で1分間行い、湯洗い、乾燥および仕上げセットを行った。得られた布帛の性能を表1に記す。

4. 0重量%

0. 5重量%

3. 0重量%

0. 01重量%

マイクロ波照射を行いながらロール上に巻き取り、さらに5分間照射を行った。次に、湯洗い、乾燥および仕上げセットを行った。得られた布帛の性能を表1に記す。

【0043】

5. 0重量%

0. 5重量%

0. 5重量%

3. 0重量%

1. 0重量%

0. 5重量%

ポリエステル100%ツイル(構造加工糸、75d-3

6 f) に下記 A 水溶液を含浸させ、マングルで含浸率 50% に絞った後、マイクロ波処理装置を用い、出力 4 kW でマイクロ波照射を行いながらロール上に巻き取り、さらに 5 分間照射を行った。次に、下記 B 水溶液を含浸さ

A 水溶液

式 (3) の化合物

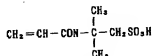
メタクリル酸

下記式の化合物

V-50 (和光純薬工業製、アゾ系触媒)

【0046】

【化 13】



B 水溶液

式 (6) の化合物

実施例 3

ポリエステル 100% タフ (75 d-72 f) に下記水溶液を含浸させ、マングルで含浸率 30% に絞った後、電子線処理装置を用い、2 Mrad の電子線を照射し

式 (4) の化合物

メタクリル酸

式 (11) の化合物

アテロコラーゲン水溶液 (濃度 10%)

式 (7) の化合物

過硫酸カリウム

【0049】 実施例 4

ポリエステル 100% ニット (鹿子、75 d-36 f) に液流染色装置を用い、下記水溶液中で 100°C で 30

式 (2) の化合物

メタクリル酸

式 (9) の化合物

アテロコラーゲン水溶液 (濃度 10%)

式 (8) の化合物

過硫酸アンモニウム

【0050】 実施例 5

ポリエステル 100% デシン (75 d-72 f) に下記水溶液を含浸させ、マングルで含浸率 65% に絞った

式 (2) の化合物

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

式 (9) の化合物

コラーゲン微粉末 (粒子径 2 μ)

式 (8) の化合物

V-50 (和光純薬工業製、アゾ系触媒)

【0051】 実施例 6

ポリエステル 100% デシン (75 d-72 f) に下記水溶液を含浸させ、マングルで含浸率 65% に絞った

式 (2) の化合物

ジメチルアミノエチルメタクリレート

せ、マングルで含浸率 80% に絞った後、150°C で 1 分間熱処理を行い、湯洗い、乾燥および仕上げセットを行った。得られた布帛の性能を表 1 に記す。

【0045】

5. 0 重量%

0. 5 重量%

1. 0 重量%

0. 5 重量%

【0047】

2. 0 重量%

た。次に、湯洗い、乾燥および仕上げセットを行った。

得られた布帛の性能を表 1 に記す。

【0048】

4. 5 重量%

2. 0 重量%

1. 0 重量%

3. 0 重量%

3. 0 重量%

0. 5 重量%

分間処理をした。その後、乾燥および仕上げセットを行

った。得られた布帛の性能を表 1 に記す。

6. 0 重量%

2. 0 重量%

2. 0 重量%

3. 0 重量%

1. 0 重量%

0. 5 重量%

後、水蒸気熱処理を 110°C で 10 分間行い、湯洗い、乾燥および仕上げセットを行った。得られた布帛の性能を表 1 に記す。

4. 0 重量%

0. 5 重量%

0. 5 重量%

3. 0 重量%

1. 0 重量%

0. 5 重量%

後、水蒸気熱処理を 110°C で 10 分間行い、湯洗い、乾燥および仕上げセットを行った。得られた布帛の性能を表 1 に記す。

4. 0 重量%

0. 5 重量%

式(9)の化合物

0.5重量%

式(6)の化合物

1.0重量%

V-50 (和光純薬工業製、アゾ系触媒)

0.5重量%

【0052】

【表1】

表 1

		未加工 布 帛	実施 例 1	比較 例 1	実施 例 2	比較 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6
抗 菌 性	初期	0.2	4.4	4.4	4.4	4.4	3.8	4.4	4.2	4.2
	洗濯後	—	3.8	1.2	4.4	2.3	3.0	3.8	4.0	3.6
	工業洗濯	—	1.8	0.3	3.9	0.9	2.5	3.5	3.7	2.8
吸 放 湿	初期	A	0.4	0.7	—	0.8	—	0.6	0.7	0.7
		B	0.5	2.5	—	2.8	—	2.3	2.7	2.6
	洗濯後	—	—	—	—	—	—	—	—	—
制 電 性	初期	6300	120	160	180	350	200	140	150	240
	洗濯後	—	400	2100	300	300	800	280	500	700
	工業洗濯	—	400	8800	400	300	900	300	500	900
吸 水 性	初期	60以上	4	5	瞬間	4	28	瞬間	4	18
	洗濯後	—	7	60以上	瞬間	瞬間	56	瞬間	8	26
	工業洗濯	—	8	60以上	瞬間	瞬間	58	瞬間	8	28
防 汚 性	初期	1	4	2	4	3	4	4	4	4
	洗濯後	—	4	1-2	3-4	3	4	4	4	4
	工業洗濯	—	4	1-2	3-4	4	4	4	4	4

洗濯後、工業洗濯は20回後